

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4152590号
(P4152590)

(45) 発行日 平成20年9月17日(2008.9.17)

(24) 登録日 平成20年7月11日(2008.7.11)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/32 (2006.01)

G O 3 F 7/32

G O 3 F 7/00 (2006.01)

G O 3 F 7/00 5 O 2

G O 3 F 7/30 (2006.01)

G O 3 F 7/30

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-537114 (P2000-537114)
 (86) (22) 出願日 平成11年3月16日(1999.3.16)
 (65) 公表番号 特表2002-507769 (P2002-507769A)
 (43) 公表日 平成14年3月12日(2002.3.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1999/005711
 (87) 国際公開番号 WO1999/047979
 (87) 国際公開日 平成11年9月23日(1999.9.23)
 審査請求日 平成18年1月6日(2006.1.6)
 (31) 優先権主張番号 198 11 330.7
 (32) 優先日 平成10年3月16日(1998.3.16)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫
 (72) 発明者 クラスカ ウルスラ アンネローズ
 ドイツ デー-64331 ヴァイター
 シュタット アーホルンヴェッグ 6
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレキシソ印刷用印刷版を調製するための現像剤および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

その N - アルキルアミド基上に長鎖脂肪族炭化水素基を有する少なくとも 1 つの N - アルキルアミドカルボキシメチレン - N' , N' ' , N' ' ' - トリス(カルボキシメチレン)エチレンジアミンのトリアルカリ塩と、添加剤として少なくとも 1 つの脂肪酸とを含有することを特徴とする光重合可能なフレキシソ印刷版用の水性現像剤。

【請求項 2】

a) 支持体と化学線によって架橋可能な少なくとも 1 つの層とを含む記録材料を、化学線に画像様に暴露して、前記層の暴露された区域を架橋する工程と、
 b) 前記層の未暴露区域を水性現像剤を用いて洗浄除去する工程と、
 c) 前記処理された記録材料を乾燥する工程と

によりフレキシソ印刷用の印刷版を調製する方法であって、前記水性現像剤が、その N - アルキルアミド基上に長鎖脂肪族炭化水素基を有する少なくとも 1 つの N - アルキルアミドカルボキシメチレン - N' , N' ' , N' ' ' - トリス(カルボキシメチレン)エチレンジアミンのトリアルカリ塩を含有することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

1. 発明の分野

本発明は、水性現像剤、ならびに、記録材料の画像様暴露、その特徴的な水性現像剤を用

いてその層の非架橋部分を洗浄除去すること、および得られる処理された記録材料を乾燥することによるフレキソ印刷用の印刷版(printing form)を調製するための方法に関する。

【0002】

2. 関連技術の記載

フレキソ印刷用の印刷版(printing form)を調製するための光重合可能な版の使用は、知られている。印刷面は、化学線により光重合可能である層の画像様暴露、および引き続く印刷版の未暴露で光重合されていない区域を除去することにより製造される。結合剤に依存して、通常、水溶液又は有機溶剤が現像剤として用いられる。

【0003】

近年、それら水性現像剤のより低い環境影響および減少した健康危険により、ますます多くの水性現像剤が用いられるようになってきている。用いられている水性現像剤の例は、アルカリ金属水酸化物の水溶液およびイオン性又は非イオン性界面活性剤の水溶液である。界面活性剤を含有する現像剤は、特願平6-297829号に記載されている。

【0004】

大抵の場合、洗浄除去プロセスは、種々の材料の回転ブラシを有する洗浄除去装置中で実施される。無機現像剤も、界面活性剤を含む現像剤も、しばしば、ブラシ、ブラシボード、および装置の壁上に、洗浄除去された材料の析出物を残す。多くの場合に粘着性ポリマー系状物であるそのような析出物は、特にブラシの基部に位置する。洗浄除去プロセスの品質は、これらの析出物によって損なわれる。これは許容することができないので、現像剤をあまりにも早く交換しなければならず、および装置を洗浄しなければならない。それらは多くの場合に時間および労働に関して費用がかかるものである。加えて、印刷版上の析出物は、特に凹線(negative line)においておよびスクリーン要素の間で、劣悪で輪郭のはっきりしない印刷画像をもたらす。

【0005】

したがって、本発明が関与する問題点は、水性現像可能なフレキソ印刷板のための洗浄除去プロセスを改善すること、特に処理機内、ブラシ中、および印刷版表面上のフォトポリマーの析出物を防止することであった。

【0006】

(要旨)

この問題点は、該N-アルキルアミド基上に長鎖脂肪族炭化水素基を有する少なくとも1つのN-アルキルアミドカルボキシメチレン-N', N'', N'''-トリス(カルボキシメチレン)エチレンジアミンのトリアルカリ塩を含有する光重合可能なフレキソ印刷版用の水性現像剤によって、およびこの現像剤の使用を伴うフレキソ印刷用の印刷版を調製する方法によって解決される。

【0007】

(好適実施例の詳細な説明)

驚くべきことに、本発明の現像剤は、洗浄除去されたフォトポリマー材料の均一な分散液を形成し、および同時により大きな洗浄除去速度において、処理機内、処理機のブラシ上、および処理機壁上にわずかな析出物をもたらすにすぎない。同様に、より高い現像剤の負荷においても、除去することが困難である粘着性析出物はなく、むしろ、微細で大抵は脆い糸状物が形成され、および除去するのが容易である。本発明の現像剤を用いて調製される印刷版の表面は、析出物がなく、およびしたがって満足できる印刷結果を生み出す。

【0008】

本発明の現像剤のこれらの利点は、なお一層驚くべきものであった。なぜなら、たとえば、特願平6-297829号に開示されているヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、およびInform、第6巻、第10号(1995年10月)に記載されているラウロイルエチレンジアミン三酢酸のような類似の界面活性剤が、ブラシおよび洗浄除去装置中に非常に激しい汚染をもたらすからである。

【0009】

本発明の水性現像剤は、本発明に本質的な成分として、該N - アルキルアミド基上に長鎖脂肪族炭化水素基を有する少なくとも1つのN - アルキルアミドカルボキシメチレン - N', N'', N''' - トリス(カルボキシメチレン)エチレンジアミンのトリアルカリ塩を含有する。これらエチレンジアミン三酢酸アルキルアセトアミド類は、好ましくは0.1質量パーセント以上の量で用いられ、0.2から5質量パーセントが特に好ましい。特に、0.2から3質量パーセントが有益である。ナトリウム塩が、好ましいアルカリ塩である。N - アルキルアミド基中の好ましい長鎖脂肪族炭化水素基は、たとえばカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびオレイン酸の炭化水素鎖(カルボキシル基を含む)におけるように、その鎖中に6から22炭素原子を有するものである。前述のものの混合物もまた適当である。ヤシ油脂肪酸を基盤とする混合物が特に好ましい。エチレンジアミン三酢酸 - ヤシ油アルキルアセトアミドのトリナトリウム塩が特に好ましい。

10

【0010】

本発明の現像剤は、アミノアルコールおよび/またはアミノカルボン酸を添加物として含有することができる。なぜなら、それらは洗浄除去速度を増大させるからである。トリエタノールアミン、トリス(ヒドロキシ - メチル)アミノメタン、およびニトリロ三酢酸が好ましい。これらの添加物の量は、好ましくは0.05から1.0質量パーセント、特に0.1から0.6質量パーセントである。

【0011】

さらに、現像剤に対して、好ましくは0.05から1.0質量パーセント、特に0.1から0.5質量パーセントの脂肪酸類を添加することができる。オレイン酸が特に好ましい。この脂肪酸の添加はポリマー粒子をさらに除去しやすくなるので、脂肪酸類の添加は有益である。

20

【0012】

本発明の現像剤は、別の添加物としてポリアミノ酸を含有することができる。ポリアスパラギン酸が好ましい。添加される量は、好ましくは0.05から2.0質量パーセント、特に0.1から1.0質量パーセントである。

【0013】

本発明の現像剤は、現像プロセス前に、適切な量の成分を水に溶解させることによって調製される。しかし、それら成分の濃厚液を調製し、および洗浄除去プロセスの開始直前に、この濃厚液を必要とされる濃度まで水で希釈することもまた可能である。通常、そのような濃厚液は、水と、10から90質量パーセント、好ましくは30から60質量パーセントの本発明に本質的な少なくとも1つのエチレンジアミン誘導体と、5から50質量パーセント、好ましくは15から35質量パーセントの少なくとも1つのアミノアルコールと、5から50質量パーセント、好ましくは15から35質量パーセントの少なくとも1つの脂肪酸とを含有する。その濃厚液は、水で希釈されて有用な現像剤溶液を生産する。この溶液は、好ましくは0.1から10質量パーセントの、特に0.5から5質量パーセントの濃厚液を含有する。特に好ましいのは、0.5から3質量パーセントの濃厚液である。

30

【0014】

本発明の現像剤は、全ての慣用の洗浄除去装置中で、好ましくは高品質鋼製装置中で用いることができる。たとえばナイロン、ポリエステルまたはポリプロピレンのような、全ての現在一般に用いられているブラシ材料を用いることができる。洗浄除去プロセスは、好ましくは高い温度において、通常 30、特に50 において実施される。

40

【0015】

現像剤のpH値は、通常8~11, 好ましくは8~10である。

【0016】

本発明の現像剤は、光重合可能な層を有する水性現像可能な記録材料を現像するのに適当である。これらの層は、好ましくは、親水性ポリマーと、必要に応じて疎水性ポリマーと、光重合可能なモノマーと、光開始剤と、添加される補助剤(可塑剤、充填材、安定化剤

50

、染料、禁止剤等のようなもの)とを含有する。

【0017】

水性現像可能な印刷版は、本質的な結合剤として、たとえばヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、ニトリル基、スルフェート基、ホスフェート基、またはそれらの基の組合せのような親水性基を有するポリマーを含有する。その例は、ポリビニルアルコール類、ポリ酢酸ビニル類、アクリル酸(メタクリル酸)とアクリル酸エステル(メタクリル酸エステル)類との共重合体、セルロース誘導体類、ポリエステル類、ポリアミド類、カルボキシル化されたブタジエン/アクリロニトリルポリマー類、シェルポリマー中に親水性基を有するコアシェルポリマー類、または疎水性基と親水性基とを有するブロック共重合体類である。同様に有用なものは、これら種々のポリマーの混合物、または熱可塑性エラストマー共重合体類、特に熱可塑性エラストマー性ブロック共重合体との混合物である。線状および放射状(radial)のポリスチレン/ポリブタジエン/ポリスチレンまたはポリスチレン/ポリイソプレン/ポリスチレンブロック共重合体が好ましい。水性現像可能なフレキシ印刷版は、米国特許第5,175,076号、欧州特許公開A-0784232号公報、米国特許第4,621,044号、米国特許第4,177,074号、および米国特許第5,075,192号に記載されている。

10

【0018】

光重合可能な材料を、市販の支持体上に塗布し、および現在一般に用いられている方法により画像様に暴露することができる。本発明の現像剤を用いて現像された後に、印刷版は乾燥され、引き続いて必要に応じて化学的後処理および/または後暴露が行われる。

20

【0019】

(実施例)

以下の実施例は、本発明を例示する。特に記載がない限り、与えられる部およびパーセントは質量に関する。

【0020】

(実施例および比較試験)

以下の実施例および比較実施例における洗浄除去時間は、8、10、12、14および16分後の浮き彫り部の深さおよび引き続く回帰分析によって測定され、そして1mmの浮き彫り部の深さに対して規格化された。洗浄除去時間は、新鮮な水性現像剤および3または6質量パーセントのフォトポリマーを負荷された水性現像剤を用いて測定された。ブラシおよび処理機の汚染は、視覚的に測定された。

30

【0021】

市販の水性現像可能なCyrel(登録商標)AQSフレキシ印刷版(1.70mm厚さ)を用いた。そのようなフレキシ印刷版を、最初にチューブ暴露装置(60秒の暴露時間が700mJ/cm²を与えるDuPontCyrel(登録商標)1001暴露装置)中で、その版の背面から8秒間にわたって全体的に前暴露し、次いで、8分間にわたってネガの原画を通して画像様に暴露し、そして市販のブラシ処理機DuPontCyrel(登録商標)AQS24x30(ナイロンブラシ、ブラシ区域72x87cm²)中で、水性現像剤を用いて50において処理して、試験した。水溶液中の、分散され、未暴露であるフォトポリマーの質量パーセント含有率xが、x%負荷に相当する(たとえば、3%負荷は、100kg溶液中の3kgの未暴露のフォトポリマー材料である)。それぞれの場合において、pH値は、新たに添加された溶液に関しておよび6%負荷後に測定された。水の硬度値はドイツ式単位で与えられる。

40

【0022】

(実施例1)

エチレンジアミン三酢酸-ヤシ油アルキルアセトアミドのトリナトリウム塩(CAS番号93165-97-00)の0.6%水溶液(完全に脱イオン化した水を用いる)を、現像剤として用いた。洗浄除去時間は、22、27および36分であった。pH値は、10.5から8.9まで変化した。3%負荷までは、微細なポリマー系状物の痕跡のみが認められ、6%負荷まではわずかに増大した。

50

【 0 0 2 3 】

(実施例 2)

エチレンジアミン三酢酸 - ヤシ油アルキルアセトアミドのトリナトリウム塩 (C A S 番号 9 3 1 6 5 - 9 7 - 0) の 2 % 水溶液 (完全に脱イオン化した水を用いる) を、現像剤として用いた。洗浄除去時間は、21、27および28分であった。pH値は、10.9から9.9まで変化した。3%負荷までは、ブラシは完全に清浄であった。4%負荷で開始した際に、微細で容易に除去可能な糸状物が、ブラシアセンブリの奥に析出した。

【 0 0 2 4 】

(実施例 3)

実施例 1 の現像剤に対して、0.3%のトリス (ヒドロキシメチル) アミノメタンを添加した。洗浄除去時間は、12、13および13分であった。pH値は、10.6から9.2まで変化した。汚染の程度は、実施例 1 のそれに相当した。

【 0 0 2 5 】

(実施例 4)

実施例 1 の現像剤に対して、0.3%のトリエタノールアミンを添加した。洗浄除去時間は、12、13および13分であった。pH値は、10.8から9.4まで変化した。汚染の程度は、実施例 1 のそれに相当した。

【 0 0 2 6 】

(実施例 5)

0.5%のエチレンジアミン三酢酸 - ヤシ油アルキルアセトアミドのトリナトリウム塩、0.3%のトリエタノールアミンおよび0.2%のオレイン酸を有する、a)完全に脱イオン化した水を用いた水溶液およびb)水道水 (8度の硬度) を用いた水溶液を、現像剤として用いた。洗浄除去時間は、バージョンa)に関して15、18および18分であり、バージョンb)に関して19、20および22分であった。pH値は、a)に関して9.1から8.7まで、およびb)に関して9.2から8.8まで変化した。3%負荷までは汚染は認められず、およびより高い負荷 (6%まで) において、汚染はわずかに増大したにすぎなかった。わずかのポリマー糸状物およびわずかな処理機の汚染は、それらポリマー粒子の低い粘着性により、容易に除去された。

【 0 0 2 7 】

(実施例 6)

0.3%のエチレンジアミン三酢酸 - ヤシ油アルキルアセトアミドのトリナトリウム塩、0.3%のトリエタノールアミンおよび0.2%のオレイン酸を有する水溶液 (完全に脱イオン化した水) を、現像剤として用いた。洗浄除去時間は、18、19および19分であった。pH値は、8.8から8.6まで変化した。3%負荷までは糸状物の痕跡のみが認められ、およびより高い負荷 (6%まで) においても、汚染は本質的に増大しなかった。わずかのポリマー糸状物およびわずかな処理機の汚染は、それらポリマー粒子の低い粘着性により、容易に除去された。

【 0 0 2 8 】

(実施例 7)

0.8%のエチレンジアミン三酢酸 - ヤシ油アルキルアセトアミドのトリナトリウム塩、0.2%のトリエタノールアミンおよび0.2%のオレイン酸を有する水溶液 (完全に脱イオン化した水) を、現像剤として用いた。洗浄除去時間は、17、18および20分であった。pH値は、9.6から8.8まで変化した。4%負荷までは汚染は認められず、およびより高い負荷 (6%まで) においても、ほとんど増大しなかった。わずかのポリマー糸状物およびわずかな処理機の汚染は、それらポリマー粒子の低い粘着性により、容易に除去された。

【 0 0 2 9 】

(実施例 8)

0.6%のエチレンジアミン三酢酸 - ヤシ油アルキルアセトアミドのトリナトリウム塩、0.3%のトリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン、0.2%のオレイン酸、および0

10

20

30

40

50

． 5 % のポリアスパラギン酸を有する水溶液（完全に脱イオン化した水）を、現像剤として用いた。洗浄除去時間は、12、14 および 14 分であった。pH 値は、9.3 から 8.9 まで変化した。4 % 負荷までは汚染は認められず、およびより高い負荷（6 % まで）においても、同様にわずかに増大したにすぎなかった。わずかのポリマー系状物は非常に小さく、および処理機の汚染は非常にわずかであった。

【0030】

（実施例 9）

完全に脱イオン化した水の代りに水道水（17～18 度の硬度）を用いたことを除いて、実施例 8 の現像剤を用いた。洗浄除去時間は、14、15 および 15 分であった。pH 値は、9.1 から 8.9 まで変化した。3 % 負荷までは汚染は認められず、およびより高い負荷（6 % まで）においても、同様にわずかに増大したにすぎなかった。わずかのポリマー系状物およびわずかな処理機の汚染は、それらポリマー粒子の低い粘着性により、非常に容易に除去された。

【0031】

（比較試験 1）

ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド（1 モルのヤシ油脂肪酸と 2 モルのジエタノールアミンとの反応生成物）の 1 % 水溶液を、現像剤として用いた。洗浄除去時間は、16、16 および 26 分であった。pH 値は、9.4 から 8.9 まで変化した。1 % 負荷において、明確なポリマー系状物をブラシ中に見ることができ、フォトポリマーの負荷が増大するにつれて非常に迅速により大きくなった。6 % 付加においては、ブラシおよび処理機は完全に汚染され、そして非常に徹底的な掃除を必要とした。

【0032】

（比較試験 2）

ラウロイルエチレンジアミン三酢酸の 0.3、0.5、0.7 および 1 % 水溶液を、現像剤として用いた。洗浄除去時間は、0.3 % で 67 分、0.5 % で 48 分、0.7 % で 37 分、および 1 % で 28 分であった。それぞれの場合の pH 値は、4.8 であった。ブラシおよび処理機は、低濃度において、全ての溶液によって高度に汚染され、多大な時間および労務費を用いてのみ清浄にすることができた。なぜなら、析出物が非常に粘着性であったからである。

【0033】

（比較試験 3）

一般的界面活性剤であるラウリル硫酸ナトリウムの 0.5 % 水溶液を、現像剤として用いた。洗浄除去時間は、27、39 および 32 分であった。2 % 負荷と 6 % 負荷との間で、汚染は連続的に増大した。4 % 負荷において、洗浄除去された系状物は、版表面上に析出し、およびそれらの粘着性のためにほとんど除去できなかった。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

1. その N - アルキルアミド基上に長鎖脂肪族炭化水素基を有する少なくとも 1 つの N - アルキルアミドカルボキシメチレン - N' , N' ' , N' ' ' - トリス（カルボキシメチレン）エチレンジアミンのトリアルカリ塩を含有することを特徴とする光重合可能なフレキシ印刷版用の水性現像剤。

2. 0.2 から 5 質量パーセントの前記エチレンジアミン誘導体（単数または複数）を含有することを特徴とする 1. に記載の水性現像剤。

3. 6 ～ 22 炭素原子を有するアルキル基の使用を特徴とする 1. に記載の水性現像剤。

4. カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、および / またはオレイン酸の炭化水素鎖に相当するアルキル基の使用を特徴とする 1. に記載の水性現像剤。

5. ヤシ油脂肪酸の炭化水素鎖に相当するアルキル基の使用を特徴とする 1. に記載の水性現像剤。

6. 添加物として、少なくとも 1 つのアミノアルコールおよび / または 1 つのアミノカ

10

20

30

40

50

ルボン酸を含有することを特徴とする 1 . に記載の水性現像剤。

7 . 添加剤として、少なくとも 1 つの脂肪酸を含有することを特徴とする 1 . に記載の水性現像剤。

8 . 添加剤として、少なくとも 1 つのポリアミノ酸、好ましくはポリアスパラギン酸を含有することを特徴とする 1 . に記載の水性現像剤。

9 . 水と、10 から 90 質量パーセントの少なくとも 1 つの 1 . に記載のエチレンジアミン誘導体と、5 から 50 質量パーセントの少なくとも 1 つのアミノアルコールと、5 から 50 質量パーセントの少なくとも 1 つの脂肪酸とを含有することを特徴とする、光重合可能なフレキソ印刷版用水性現像剤を調製するための現像剤濃厚物。

10 . a) 支持体と化学線によって架橋可能な少なくとも 1 つの層とを含む記録材料を、化学線に画像様に暴露して、前記層の暴露された区域を架橋する工程と、

b) 前記層の未暴露区域を水性現像剤を用いて洗浄除去する工程と、

c) 前記処理された記録材料を乾燥する工程と

によりフレキソ印刷用の印刷版を調製する方法であって、前記水性現像剤が 1 . に記載のものであることを特徴とする方法。

フロントページの続き

(72)発明者 オソウスキー ルドルフ レオナルド
ドイツ デー - 6 3 3 0 3 ドライアイヒ ショーベンハウアー シュトラーセ 1 9

審査官 伊藤 裕美

(56)参考文献 米国特許第 0 3 9 8 9 6 3 4 (U S , A)
特開平 0 8 - 0 9 5 2 5 7 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 3 4 5 2 2 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 0 4 8 8 9 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 7 5 9 5 2 (J P , A)
国際公開第 9 9 / 4 7 9 7 5 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G03F 7/30-7/32
G03F 7/00